

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-180745

(43)Date of publication of application : 08.08.1987

(51)Int.Cl.

B01J 19/00

B01J 23/42

B22F 9/28

(21)Application number : 61-021295

(71)Applicant : RES DEV CORP OF JAPAN

(22)Date of filing : 04.02.1986

(72)Inventor : FUJIHIRA MASAMICHI

(54) ULTRAFINE PARTICLE PREPARED IN LANGMUIR-BLODGETT'S FILM, ITS PRODUCTION AND CATALYST CONSISTING THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obviate flocculation and to make grain size uniform by converting ultrafine particle precursors to ultrafine particles within an LB film or thin LB film-like film after simultaneously taking the ultrafine particle precursors into the film on an underlying substrate. **CONSTITUTION:** The LB film or thin LB film-like film is formed by converting the ultrafine particle precursors to the ultrafine particles in the LB film or thin LB film-like film after the ultrafine particle precursors are simultaneously taken into the film on the underlying substrate. A smooth substrate is preferable as the above-mentioned underlying substrate. There are less restrictions and powder and porous materials are equally satisfactory in a vapor deposition method, solvent evaporation method, etc. A reduction method, oxidation method, settling method, photochemical reaction method, etc., are utilizable for the reaction to form the ultrafine particles. The process for producing the ultrafine particles is advantageous in the stage of depositing the ultrafine particles of platinum on an electrode and manufacturing an electrode catalyst of a fuel battery in the case of for example, platinum.

⑫ 公開特許公報 (A)

昭62-180745

⑬ Int.Cl.¹

B 01 J 19/00

23/42

B 22 F 9/28

識別記号

府内整理番号

6639-4G

Z-7059-4G

Z-6554-4K

⑭ 公開 昭和62年(1987)8月8日

⑮ 発明の名称 ラングミュアーブロジェット膜内で調製した超微粒子、その製造方法、及びそれからなる触媒

⑯ 特願 昭61-21295

⑰ 出願 昭61(1986)2月4日

⑱ 発明者 藤平正道 横浜市戸塚区小菅ヶ谷町2000-10 南小菅ヶ谷住宅3-404

⑲ 出願人 新技術開発事業団 東京都千代田区永田町2丁目5番2号

⑳ 代理人 弁理士 水野喜夫

明細書

1. 発明の名称

ラングミュアーブロジェット膜内で調製した超微粒子、その製造方法、及びそれからなる触媒

2. 特許請求の範囲

1. LB膜あるいはLB膜様薄膜内で超微粒子前駆体を超微粒子に転化して調製したことを特徴とする超微粒子。

2. 下地基材上にLB膜あるいはLB膜様薄膜を形成するに際して、超微粒子前駆体を同時に膜内に取り込ませ、ついでLB膜内あるいはLB膜様薄膜内において前記超微粒子前駆体を超微粒子に転化させることを特徴とした超微粒子の製造方法。

3. LB膜あるいはLB膜様薄膜内で超微粒子前駆体を超微粒子に転化して調製した超微粒子からなる触媒。

4. 超微粒子が白金で構成されるものである特許請求の範囲第3項記載の触媒。

5. 触媒粒子の触媒特性を燃料電池用電極に適用したものである特許請求の範囲第3項、または第4項記載の触媒。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、LB (Langmuir-Blodgett, ラングミュアーブロジェット) 膜あるいはそれに類似した超薄膜内の超微粒子前駆体から、均一かつ収集のない超微粒子を製造する技術に関するものである。
(従来技術とその限界)

粒子径(d)が10分の1ミクロン以下($d \leq 100$ nm)の金属や金属化合物粒子は超微粒子と呼ばれ、同じ物質からなる通常の大きさの材料とは物理的、化学的に異なる性能、例えば低融点、高磁気特性、高触媒特性などの特異性を示し、今日新材料の一つとして注目されている。その製法は大別すると物理的方法と化学的方法に分けられ、後者の化学的方法はさらに気相法と液相法とに分類される。

前記液相法による超微粒子の生成法においては、

組成の制御が容易であるため多成分系化合物の粒子の形成や微粒成分の添加が気相法に比べて容易であるが、気相法に比べ、①粒子径の制御や粒径分布を狭くすることがより困難であり、また②生成粒子が凝集しやすいなどの欠点を持っている。また、前記物理的方法においては不純物の混入や粒度構成、特に超微細化に難点がある。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は、前記した従来の超微粒子製造技術の問題点を克服しようとするもので、

●粒子径の制御が容易であり、

●生成超微粒子が凝集せず、

●しかも、超微粒子を粗体上に担持することを目的とした場合、担持量を精密に制御することができる。

超微粒子の新しい製造法を提供しようとするものである。

(問題点を解決するための具体的な手段)

本発明者は、前記した従来の問題点を解決すべく創意検討を加えた結果、

この発明を概説すれば、その第1の発明はLB膜あるいはLB膜構成膜内で超微粒子前駆体を超微粒子に転化して調製した超微粒子に関する発明であり、また第2の発明は前記超微粒子の製造方法に関する発明であり、さらに第3の発明は本発明になる超微粒子は多くの用途において原材料あるいは中間材として有用であるが、特に触媒に関する発明であって、前記第1の発明のLB膜あるいはLB膜構成膜内で超微粒子前駆体を超微粒子に転化して調製した超微粒子からなることを特徴とする。

以下本発明の具体的な構成について詳しく説明する。

本発明になる超微粒子製造法の中核的な技術思想は、前記した如く、基板または下地の上に被覆形成した、均質で、一定膜厚の、かつ超微粒子前駆体を含有する超薄膜(LB膜、またはLB膜構成の薄膜)内を超微粒子の形成反応の場に利用するという点であり、この点により(i)超微粒子形成反応が膜面全体にわたって一定の速度で進行する

○親水性基と疏水性基を一分子内に有する両親媒性化合物をLB膜装置により基板上に積層した超薄膜(例えば膜厚、数100 nmのもの)において、

○あるいは、両親媒性化合物の希薄溶液から溶液蒸発により基板または下地粉体表面にLB膜様の超薄膜として生じた被覆薄膜において、

○さらには、その他の超薄膜技術、例えば蒸着法、化学修飾法(固体表面にシランカッピング剤を用いて、化学結合により単分子膜を形成させる方法)などにより形成した超薄膜において、

前記薄膜の形成と同時に膜内に一定量取り込んだ超微粒子前駆体を、該薄膜と接している溶液または下地基板などと反応させて超微粒子に転化させることにより粒径が均一で、凝集のない、かつ、単位下地面積当りの粒子数(担持量)を制御することができる超微粒子の製造法を見い出し、本発明に至った。

ため、生成超微粒子の粒子径が均一化すること、(ii)また超微粒子形成反応が膜内で進行するため生成した超微粒子は膜内に固定されること、即ち結果的に膜によって保護されることから凝集しないこと、(iii)膜厚を制御することにより反応にあずかる超微粒子前駆体をなす化合物のうち、特定成分の濃度を単位下地面積当り任意に保つことが可能となるので担持量を精密に制御することができること、という従前になかった超微粒子の製造技術が提供されることになる。

従って、上述したことから明らかの如くLB膜あるいはLB膜構成の薄膜形成時に薄膜内に同時に取り込んだ超微粒子前駆体を超微粒子に転化させる方法は二次的なものであって、いずれの化学反応や処理法をも利用することができる。

例えば還元法、酸化法、沈殿法、光化学反応、熱分解法など多くの方法が採用できる。また、これに対応して膜内以外の反応種、反応源も各種のものがあり、膜に接する溶液中の化合物、膜に接する気相の化合物、膜の下地の材料、膜の下地を

電極として用いて電気化学的反応によって超微粒子形成反応を進める場合の電子、膜中の前駆体化合物間の反応を光化学反応によって進行させる場合の光電子、熱分解反応における温度条件および環境条件（例えば金属塗化物の微粒子とする場合、窒素雰囲気下で熱分解する）などには何らの制約もない。

次に、本発明になる超微粒子製造法において、薄膜（LB膜あるいはLB膜様薄膜）形成時に、該薄膜内に取り込ませる超微粒子前駆体について説明する。

前記超微粒子前駆体は、採用する製膜技術に關係するので、それとの関連で説明する。本発明においてLB膜あるいはLB膜様薄膜とは次のことを意味する。

LB膜とは両親媒性化合物、即ち一分子内に親水性基と親油性基を有し、かつ水面上に単分子膜として展開できる水不溶性の化合物を、LB膜製造装置を用いて下地基板上に単分子膜として移し取ったもの、あるいは前記單分子膜層を何層にも

積層して移し取ったものである。膜厚は積層回数にもよるが例えば数100人のものも含まれる超薄膜状のものである。LB膜様薄膜とは、蒸着手段などを用いて調整したLB膜の超薄膜のことを行う。そして、本発明においては超微粒子前駆体をLB膜あるいはLB膜様薄膜の製膜時に膜内に取り込ませるもので、その取り込みの態様として次のものが例示される。

④ 隅イオン基又は陰イオン基を有する両親媒性化合物と対イオンとなるもの、即ち超微粒子前駆体として陰イオン型又は陽イオン型の金属塩を用いて取り込ませるもの。

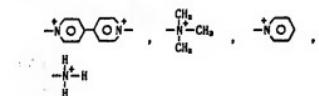
この場合、両親媒性化合物に超微粒子前駆体がイオン結合することにより、両親媒性化合物のLB膜時に超微粒子前駆体を膜内に取り込むことができる。

⑤ 両親媒性化合物と超微粒子前駆体を配位結合させて取り込ませるもの。

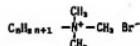
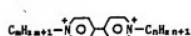
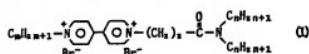
⑥ 両親媒性化合物、それ自身が超微粒子前駆体であるものを用いて取り込ませるもの。

次に、前記④の取り込ませ方法、即ち超微粒子前駆体を両親媒性化合物とイオン結合させてLB膜内に取り込ませる方法について説明する。

(1) 両親媒性化合物として、



などの陽イオン基を有し、かつ1または2本の長鎖アルキル基を有する化合物、例えば



で示されるものを用いる場合。より具体的には、上記化学構造式(1)において $n=18$ 、 $m=2$ のものは $\text{N}-\text{メチル-N}'-(3-\text{ビロビラミド-N}',\text{N}'-\text{ジ}(n-\text{oクタデシル})]-4,4-\text{ビリジニウムジプロマイド$ であり、上記化学構造式(2)において $n=18$ のものはジオクタデシルジメチルアンモニウムクロライドである。

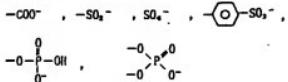
前記陽イオン基含有の両親媒性化合物に対して、対イオン形成化合物、即ち陰イオン型金属塩を超微粒子前駆体として用いる。

具体的には H_2PtCl_6 、 H_2AuCl_4 、 H_2RuCl_6 、 H_2RhCl_6 、 H_2PdCl_6 、 H_2IrCl_6 などが用いられる。

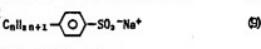
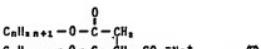
H_2PtCl_6 の水溶液上において、前記陽イオン基含有の両親媒性化合物を用いて下地基板上にLB膜を形成させるととき、2価の陰イオンである PtCl_6^{2-} が両親媒性化合物とイオン結合し、 PtCl_6^{2-} を対イオンとしたLB膜が下地基板上に移し取ら

れる。別言すれば、対イオンの形で超微粒子前駆体としてのPt(白金)成分がLB膜内に取り込まれることになる。

(ii)両親媒性化合物として。

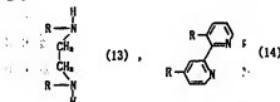


などの陰イオン基を有し、かつ一または二本の長鎖アルキル基を有する化合物、例えば



で示されるものを用いる場合、より具体的には、上記化学構造式(4)においてn=10のものはアラキ

のようなエチレンジアミン部位、ビビリジン部位などを親水性基とし、かつ二本の長鎖アルキル基(R)を有する配位子、即ち配位能を有する両親媒性化合物をCu²⁺、Ni²⁺などに配位させたりして、膜内に超微粒子前駆体を取り込ませることができるものである。



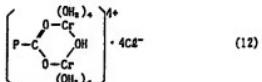
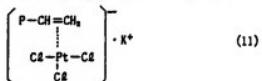
さらに、前記取り込ませ方法(5)としては、下記化学構造式(15)、(16)に示されるような両親媒性化合物それ自身を超微粒子前駆体として用いるものである。

但し、これら化合物は水に接触すると加水分解するため、LB膜として水面に展開できないため、蒸着手段などでLB膜膜面修飾とする。このようにして調製された膜を種々の界面活性剤で然分離することにより酸化物、氧化物、炭化物などの超微粒子を得ることができる。

ジン酸ナトリウムである。

前記陰イオン基含有の両親媒性化合物に対して、対イオン形成化合物、即ち陰イオン型金属塩を超微粒子前駆体として用いる。具体的にはNi(NO₃)₂、AgNO₃、Hg(NO₃)₂などが用いられ、Na⁺の代りにNi²⁺、Ag⁺、Hg²⁺を対イオンとしたLB膜がつくれられる。これらの対イオンを還元するとNi、Ag、Hgの超微粒子が得られる。

また、前記取り込ませ方法(6)としては、下記化学構造式(11)、(12)に示されるように、配位結合で超微粒子前駆体としてのPt、Cr成分を親水性基に取り込んでいる両親媒性化合物を用いたり、



あるいは下記化学構造式(13)、(14)に示される



製膜技術としては、前記したLB膜製造装置による方法に限らず、化学修飾法、蒸着法、あるいは溶液からの溶媒の蒸発によって膜が生成し、結果としてLB膜のような構造を有する膜ができるのであればその製膜法に限定されるものではない。

薄膜を形成させる下地基板については、LB膜では平滑なものが望ましいが蒸着法、溶媒蒸発法などでは粗約が少なく粉体、多孔質材料、微粒子でもよい。またその材質としては有機高分子材料、各種無機材料、金属、炭素などの導体、あるいは各種半導体、絶縁物など、各種のものを用いることができる。

また、LB膜あるいはLB膜構造膜内に取り込

まれた超微粒子前駆体を超微粒子に転化する。いわゆる超微粒子形成反応には、還元法、酸化法、沈殿法、光化学反応、熱分解法など、従来の微粒子生成反応を利用することができる。例えば酸化還元反応にあっては気相中、液相中の各種酸化剤、還元剤が利用できるばかりでなく、下地基板材料との反応、あるいは下地基板材料を電極として利用し電気化学的な酸化還元反応を行なわしめてもよい。

なお、前記した（超微粒子前駆体の取り込ませ方法④の(i)の項参照） H_2PtCl_6 水溶液上でLB膜を形成したものは、対イオンとしてLB膜内に取り込まれた $PtCl_6^{2-}$ を、水素、ヒドライジンなどの還元剤を用いて還元すると、白金の超微粒子をLB膜内に形成させることができる。

本発明になる超微粒子の製造法は、各種の触媒、例えば前記した白金の場合、電極上に白金の超微粒子を扭持させて燃料電池の電極触媒を作成する時に有用であり、その場合、触媒活性を低下させることなくPtを極めて均一に、かつ薄く扭持させることができる（10ng/cm²のオーダーまで正確

4回浸漬引上げを行なったG C板を作用電極、また未処理のG C板電極を対極として、0.1M H_2SO_4 水溶液中において飽和甘コウ電極に対し市販のボテンシオスタットにより50mV/Sの掃引速度で+0.7Vから-0.3Vまで電位掃引した。これによりLB膜中の $PtCl_6^{2-}$ イオンは全て還元され、白（Pt）超微粒子に転化した。その平均粒径は、白金粒子上の水素吸着波と扭持盤から40Å以下であることが算出できた。

なお、白金超微粒子の析出量は、LB膜の枚層数（層数）に比例することがその還元電気量から判明し、その析出量は1層当り50ng/cm²であった。

また、透過電子顕微鏡による観察のため、別途、カーボン蒸着膜上において同様な電気化学的還元法により白金超微粒子を調製したところ、その直径は40Åであった。

(ii) 超微粒子前駆体を化学的還元法により超微粒子とする例

スライドカラス（76×26×1mm）上に、アセチルセルロース膜を貼り、その上にカーボンを蒸着

にコントロールできるので経済的である。即ち、白金（Pt）量が従来の1/100量でも同等の触媒活性が維持される。

その他の、本発明になる超微粒子製造法は、超微粒子をベースとしたエレクトロニクス材料、ファインセラミックス材料などの新素材を開発する上できわめて有用なものである。

次に、本発明になる超微粒子製造法の実施例を示すが、本発明の技術的思想を逸脱しない限り、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。（実施例）

(i) 超微粒子前駆体を電気化学的還元法により超微粒子とする例

グラシーカーボン（glassy Carbon, GC）の板（60×20×2mm）上に、0.03mM H_2PtCl_6 水溶液上に展開したDODAC（前述した化学構造式②においてn=18のもの）の単分子膜を35dyne/cmの一定表面圧で積層した。このLB膜プロセスにおいて、GC板を水中から上昇させる時の膜がGC基板上に移し取られ、いわゆるZ基層膜となる。

し、次いで前記(i)と同様にして $PtCl_6^{2-}$ を対イオンとして取り込んだZ基層膜を調製した。このものを10%NaBH₄（水素化ホウ素ナトリウム）水溶液中に1分間浸漬して、 $PtCl_6^{2-}$ を還元処理し、その後蒸留水で充分に洗浄した。アセチルセルロース膜を酢酸メチルで溶解除去し、残ったカーボン薄膜を透過電子顕微鏡で観察したところ、白金超微粒子の直徑が50Å以下であった。

なお、前記実施例において白金（Pt）超微粒子の生成過程を図式化すると第1図のようになる。

第1図において、1は下地基板（G C板）を、2は対イオンの $PtCl_6^{2-}$ を、3は両親媒性化合物で、0は親水性部位を、～～～は疎水性部位を、4は Cl^- を、また④は還元反応によりLB膜内に生成された白金（Pt）超微粒子を、それぞれ示す。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明になる白金（Pt）超微粒子の生成過程を図式化したフローシートである。

1：下地基板（G C板）

2： $PtCl_6^{2-}$

3：両親媒性化合物

○：親水性部位

~~：疏水性部位

4 : Ca^{+} (塩素イオン)

④: LB膜内に生成された白金超微粒子

特許出願人 新技術開発事業団

代理人 弁理士 水野喜夫

第1図

